

特開平4-333570

(43) 公開日 平成4年(1992)11月20日

(51) Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/44		7325-4K		
C 3 0 B 23/06		9040-4G		
	25/08	9040-4G		
H 0 1 L 21/31	B	8518-4M		
// H 0 1 L 21/205		7739-4M		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平3-102820	(71) 出願人	000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(22) 出願日	平成3年(1991)5月8日	(72) 発明者	毛利 勇 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社宇部研究所内
		(72) 発明者	藤井 正 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社宇部研究所内
		(72) 発明者	小林 義幸 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社宇部研究所内
		(74) 代理人	弁理士 坂本 栄一

(54) 【発明の名称】 HFガスによる窒化珪素のクリーニング方法

## (57) 【要約】

【目的】 比較的安価に得られるHFガスを使用して、CVD法により薄膜形成装置の目的以外の場所に堆積した窒化珪素膜を基材を傷つけずにクリーニング処理する。

【構成】 CVD法により薄膜形成装置または該装置の治具に堆積した窒化珪素をHFガスを含むガスと接触させて除去する。

【効果】 本発明のクリーニング方法によると、室温付近という低温度でも短時間で比較的簡単にクリーニング処理できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 薄膜形成装置または該装置の治具に堆積した窒化珪素をHFガスを含むガスと接触させて除去するHFガスによる窒化珪素のクリーニング方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、薄膜形成装置または該装置の治具に堆積した窒化珪素をHFガスと接触させて、装置や治具そのものを傷つけることなく除去する窒化珪素のクリーニング方法に関する。

【0002】

【従来技術とその解決しようとする課題】 従来より半導体製造等の薄膜形成プロセス、すなわちCVD、真空蒸着、PVD、シリコンエピタキシー等の方法においては、薄膜を形成すべき装置目的物だけでなく装置の部材、各種治具等にも多量の堆積物、付着物が生成する。

【0003】 窒化珪素膜を形成する場合においても同様で、薄膜形成装置においてCVD法で窒化珪素膜を形成する場合にも、同様の現象が生じる。これらを除く手段として、普通強酸、強アルカリ等の液体による洗浄、機械的研磨、 $CF_4$ 、 $SF_6$ 、 $NF_3$ 等をクリーニングガスとして用いプラズマ雰囲気下でクリーニングする方法が実施されている。

【0004】 しかし、強酸、強アルカリ等による洗浄や機械的研磨による方法は、長期間装置を停止する必要がある他操作が煩雑で、装置、治具等が損傷を受けるという問題がある。また、 $CF_4$ 、 $SF_6$ 、 $NF_3$ 等を用いプラズマ雰囲気下でクリーニングする方法においては、プラズマ雰囲気が必要とするため装置上の制約が大きい。

【0005】 そこで、最近装置、治具等をクリーニングガスと接触させることにより、それらを傷つけず簡単に堆積物だけを除去できる方法として、フッ素や $ClF_3$ 等のフッ化ハロゲンガスをクリーニングガスとして使用したクリーニング方法が開発されている。しかし、上記ガスも電気分解により製造したフッ素ガスを原料とするため、多少高価になり、また反応温度自体も高温を必要とするという問題点があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはかかる問題点に鑑み、鋭意検討した結果、比較的安価に得られるHFガスを使用して、室温付近でもCVD法による窒化珪素膜を基材を傷つけずに除去できることを見出し、本発明に到達したものである。

【0007】 すなわち本発明は、薄膜形成装置または該装置の治具に堆積した窒化珪素をHFガスを含むガスと接触させて除去するHFガスによる窒化珪素のクリーニング方法を提供するものである。

【0008】 まず、本発明の対象とする薄膜形成装置または治具の堆積物は、窒化珪素の膜または粉体である。普通上記薄膜形成装置では、目的とする基板上にシラ

ン、ハロゲン化シラン等のSi含有化合物ガスとアンモニア等の窒素含有化合物ガスの混合ガスを含むガスをプラズマCVDまたは減圧CVDを行うことにより成膜する方法が用いられている。上記方法により成膜を行った際、目的とする以外の場所である装置または治具に窒化珪素が膜状または粉末状で堆積するが、本発明ではその堆積物を除去しようとするものである。

【0009】 CVDを行う時の条件は、プラズマCVDでは200～400℃、約10Torr以下、減圧CVDでは700～800℃、0.1～数Torrであるが、この条件により堆積した窒化珪素膜または粉体は、焼結体と異なり化学量論的な組成であるSi、Nにはなりにくく、SiN<sub>x</sub> (x=0.5～1.2) 組成の化学量論的な原子比を示さないアモルファスなものである。また、CVD時に混合した水素ガスにより、水素ガスを含む組成となっている場合も多い。

【0010】 従って、堆積した窒化珪素の結晶化が進行するに従って除去する条件が厳しくなり、上記堆積物を十分に加熱して結晶化させ、化学量論的な組成とした場合は、HFガスにより除去を行うことは困難となる。

【0011】 プラズマCVD法により形成させた窒化珪素膜をクリーニングする際に、希釈ガスにArを用い、その濃度(vol%)とクリーニングできる温度を調べると、HFガス濃度が1%では80℃付近で短時間にクリーニングできるのに対し、そのHFガス濃度が上昇するに従ってその温度が低下していき、HFガスのみを使用した場合は室温以下でも簡単に短時間でクリーニング処理できることがわかった。

【0012】 減圧CVDにより形成された膜では、それよりも厳しい条件が必要となる。次にクリーニングの方法であるが、装置全体に分散した堆積物を除去しようとする場合は、装置内にHFガスを含むガスを導入するか、または薄膜形成装置が余り大きくない場合は装置全体をクリーニング装置内に入れ、HFガスを含むガスを導入するか二つの方法を探ることができる。

【0013】 治具の場合も同様に、薄膜形成装置を使用して該装置内にHFガスを含むガスを導入するか、クリーニング装置内に該治具を入れ、HFガスを含むガスを導入するか二つの方法を探ることができる。

【0014】 またクリーニングを行う際には、一旦HFを含むガスを一定圧まで導入した後にクリーニングガスの導入を止め一定時間そのまま静置する、所謂静置法か、一定速度でクリーニングガスを流しながら行う、所謂流通法の二つの方法を探ることができる。

【0015】 使用するHFガスは、水分量が極力少ないものが好ましく、水分量が0.1%以下のものが好ましい。水分が多いと装置が腐食されるため好ましくない。金属不純物についてもできるだけ少ないものが好ましく、HFガスの純度として99.9%以上のものが好ましい。

3

【0016】クリーニングを行う場合、HFガスのみを装置内に導入してもよいが、条件によっては上記したように、Ar、窒素等の不活性ガスを混合してクリーニングガスとして使用してもよい。

【0017】クリーニングを行う場合の装置としては、本出願人が提案した特願平3-38840に詳述しているが、温度コントローラーを備えた加熱装置が設けてあり、減圧や真空でも十分にシール性のよい容器でガスの入口、出口を有するものである。

【0018】容器の材質は、クリーニングを行う温度により決まるが、余り高い温度は必要ないので、各種のステンレス、アルミニウム、モネル、インコネル等で充分クリーニング処理できる。

【0019】上述したような方法により、比較的簡単に薄膜形成装置や治具に堆積した堆積物をクリーニング処理できる。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はかかる実施例により限定されるものではない。

【0021】実施例1

モノシランとアンモニアを原料とし、プラズマCVDにより300℃でSU-304上に成膜した窒化珪素膜をクリーニング装置内に設置し、HFガスをArで希釈し、HFガス濃度を1%としたガスを装置に導入し、図1に示すように16℃、50℃、70℃、80℃、90℃、100℃、110℃の温度条件で種々の時間、それぞれクリーニング処理を行い、クリーニング前後の膜厚を、蛍光X線に照射してその膜のSi原子のピーク強度で間接的に評価した。蛍光X線は理学電機工業製のシステム3270を使用して、50KV、50mA、測定面積30φの条件で測定した。

【0022】前記条件および結果を図1に示す。図1の結果よりわかるように、70℃と80℃を境にして蛍光X線強度の急激な低下が見られる。すなわち、HFガス濃度が1%の場合、クリーニング雰囲気温度を80℃に設定することにより、10分程度の短時間で簡単にクリーニング処理できることがわかった。

【0023】実施例2～4

実施例1と同様の方法で、実施例2では10V%、実施例3では50V%、実施例4ではHFガスのみとなるようにHF

4

ガス濃度を変化させ（希釈する場合はArを使用）、クリーニング温度も何点か変化させて、そのときの温度と蛍光X線強度が一定値となったときの強度値（蛍光X線の強度が短時間で殆ど0になったときはその値とその温度）との関係を、実施例1とともに図2に示した。

【0024】この結果からわかるように、HF濃度が10V%以下の場合にはクリーニングに約70℃以上の温度が必要であるが、濃度が高くなるにつれクリーニング処理できる温度が低下し、HF濃度が50V%以上では室温に近い温度で簡単にクリーニング処理できる。

【0025】実施例5、6

ジクロルシランとアンモニアを原料とし、減圧CVDにより750℃でNi上に成膜した窒化珪素膜をクリーニング装置内に設置し、HFガスのみを装置に導入し、表1に示す温度および時間で処理を行った。膜厚の評価は実施例1～4と同様の方法である。

【0026】前記条件および結果を同じく表1に示す。表の結果よりわかるように、100℃以上の温度で窒化珪素膜を除去できることがわかった。

20 【0027】比較例1

モノシランを原料とし、プラズマCVDにより600℃でNi上に成膜したアモルファスシリコン膜をクリーニング装置内に設置し、HFガスのみを装置に導入し、表1に示す温度および時間で処理を行った。膜厚の評価は実施例1～4と同様の方法である。

【0028】前記条件および結果を同じく表1に示す。表の結果よりわかるように、150℃の温度においてもアモルファスシリコン膜は除去できないことがわかった。

【0029】比較例2

30 密度3.2の30×30×5mmの窒化珪素焼結体の板を、クリーニング装置内に設置し、HFガスのみを装置に導入し、表1に示す温度および時間で処理を行った。

【0030】焼結体がエッチングされているかどうかは、焼結体の重量を測定することで評価した。結果を同様に表1に示す。結果からわかるように、焼結体はHFのみ、100℃、5時間の条件で処理しても全く重量変化がなかった。

【0031】

【表1】

40

実施例 比較例	成膜方法	膜の種類	BF <sub>3</sub> 濃度 (%)	温度 (℃)	時間 (min)	処理前Si ピーク強度 (kcps)	処理後Si ピーク強度 (kcps)
実施例5	減圧CVD	窒化珪素	100	80	50	174	124
実施例6	-	-	100	100	3	174	0
比較例1	常圧CVD	シリコン	100	150	50	120	120
比較例2	融結体	窒化珪素	100	100	300	重量変化なし	

## 【0032】実施例7

30×30×3 mmのSUS304、SUS430、Al5052をクリーニング装置内に設置し、HFガスのみを装置に導入し、150℃、700 Torrで10時間、HFガス雰囲気

に晒した。  
【0033】その後、上記金属を捜査型電子顕微鏡で観察したが、ガス処理前と全く変化なかった。また、蛍光X線により表面のF原子の残留状態を調べたが、全く検

## 【0034】

【発明の効果】高純度のHFガスを用いて行う本発明の

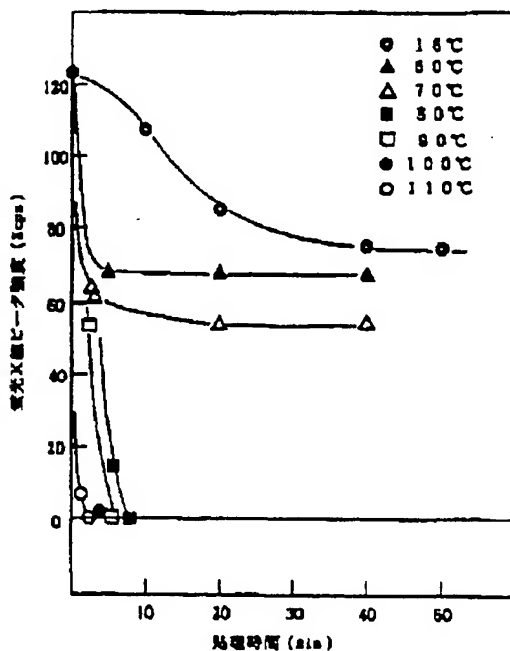
クリーニング方法により、従来はクリーニングできないと考えられていたCVD法により成膜した窒化珪素を容易にクリーニング処理できるものである。

## 【図面の簡単な説明】

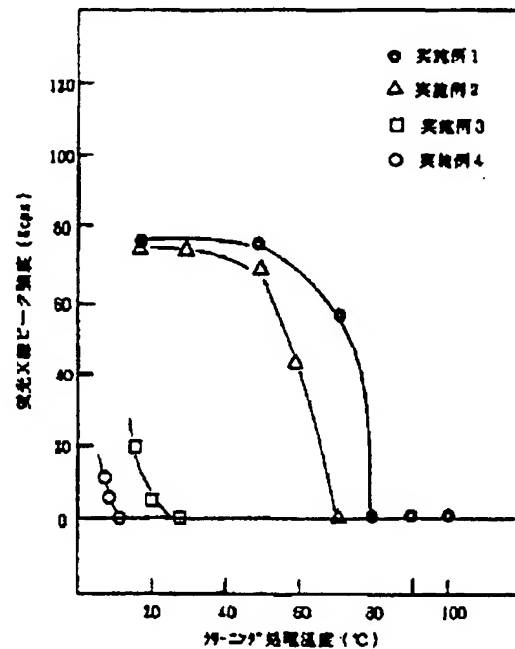
【図1】本発明の実施例1の結果を示す各クリーニング処理温度における処理時間と蛍光X線ピーク強度の関係を示すグラフである。

【図2】本発明の各実施例1～4の結果を示す図で、HFガスの濃度を变化させたときのクリーニング処理温度と該処理により蛍光X線の強度値が一定値となったときのその値を示すグラフである。

【図1】



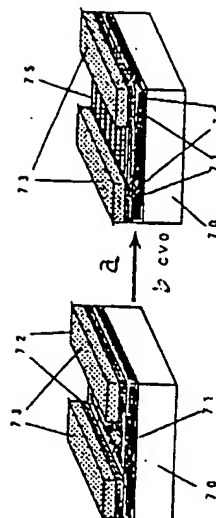
【図2】



- (54) **METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING THIN FILM**  
 (11) 4-333568 (A) (43) 20.11.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-105496 (22) 10.9.1991  
 (71) RES DEV CORP OF JAPAN(2) (72) ATSUSHI SEKIGUCHI(1)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. C23C16/00, C23C16/04//H01L21/312

**PURPOSE:** To form the pattern of a specified functional org. matter thin film by previously patterning the surface of a substrate with plural materials and forming the org. matter thin film on the part other than the pattern.

**CONSTITUTION:** A patterned copper thin film 71 is formed on a glass substrate 70, a chromium thin film 72 of specified pattern is formed thereon by the lift-off method using high-frequency magnetron sputtering, and a gold thin film 73 of the same pattern is formed on the chromium thin film 72 by high-frequency magnetron sputtering. The substrate 70 deposited with the patterned thin film is introduced into a sample bin wherein raw org. matter (phthalocyanine derivative, etc.) is set, and then the bin is evacuated, flushed with argon gas and then vacuum-sealed. The bin is wrapped with aluminum foil and heated in an electric furnace, and the org. matter thin film 75 is formed only on the surface of the copper thin film 71.



a: org. matter polymerizing die. b: selective CVD

- (54) **METHOD FOR CLEANING SILICON NITRIDE WITH GASEOUS HF**  
 (11) 4-333570 (A) (43) 20.11.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-102820 (22) 8.5.1991  
 (71) CENTRAL GLASS CO LTD (72) ISAMU MORI(2)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. C23C16/44, C30B23/06, C30B25/08, H01L21/31//H01L21/205

**PURPOSE:** To clean silicon nitride deposited by CVD on the inside of a thin film forming device except the objective position without scratching the material of the device by using gaseous HF available at a relatively low cost.

**CONSTITUTION:** Silicon nitride deposited by CVD on a thin film forming device or a jig fitted to the device is removed by contact with gas contg. gaseous HF. Cleaning can be relatively simply carried out even at a low temp. close to room temp. in a short time.

- (54) **PRODUCTION OF FINE PIPELINE**  
 (11) 4-333571 (A) (43) 20.11.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-104276 (22) 9.5.1991  
 (71) NEC CORP (72) MASATOSHI TOKUSHIMA  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. C23C16/44, H01L21/316, H01L29/84

**PURPOSE:** To form a fine pipeline with good reproducibility at high yield by forming a groove on a substrate and covering the opening part of the above groove by bulging.

**CONSTITUTION:** Silicon dioxide 2 is grown on an Si substrate 1 by using thermal CVD under a normal pressure by about  $2\mu$ , and furthermore, by a photolithography stage, a pipeline pattern of a photoresist film 4 having an opening 3 with about  $2\mu$  width is formed. The silicon dioxide 2 having the resist opening 3 is etched by using a parallel flat sheet type RI apparatus to transfer the pattern of the resist to the silicon dioxide 2, and a groove 5 is provided. Next, the resist film 4 is removed, silicon dioxide 6 is grown by about  $1\mu$  by a thermal CVD apparatus under a normal pressure groove 5 to cover the opening 3, and it is taken in as a cavity 7 (fine pipeline). In this way, the fine pipeline 7 of about  $\leq 3\mu$  can be formed with good reproducibility at high yield.

